

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Select d.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

✓ Select All

✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format

Display Selected

Free

1. ☐ 5/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010300592 **Image available**

WPI Acc No: 1995-201852/199527

XRAM Acc No: C95-093260

Oxidative hair dye compsns. - contg. p-phenylenediamine thioether derivs.

Patent Assignee: L' OREAL SA (OREA)

Inventor: GENET A; LAGRANGE A; LAGRANGE A

Number of Countries: 014 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 656202	A1	19950607	EP 94402746	A	19941130	199527 B
FR 2713085	A1	19950609	FR 9314398	A	19931201	199528
CA 2137026	A	19950602	CA 2137026	A	19941130	199535
JP 7196935	A	19950801	JP 94298691	A	19941201	199539
US 5542952	A	19960806	US 94352058	A	19941130	199637
EP 656202	B1	19990506	EP 94402746	A	19941130	199922
DE 69418285	E	19990610	DE 618285	A	19941130	199929
			EP 94402746	A	19941130	
ES 2133511	T3	19990916	EP 94402746	A	19941130	199946

Priority Applications (No Type Date): FR 9314398 A 19931201

Cited Patents: 00 16615500; 00 5046100; 04 23970800; 09 31699000; 9318739

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 656202	A1	F	32	A61K-007/13	
Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE					
CA 2137026	A	F		C07C-323/36	
JP 7196935	A		21	C09B-049/00	
US 5542952	A		16	A61K-007/13	
EP 656202	B1	F		A61K-007/13	
Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE					
DE 69418285	E			A61K-007/13	Based on patent EP 656202
ES 2133511	T3			A61K-007/13	Based on patent EP 656202
FR 2713085	A1			A61K-007/13	

Abstract (Basic): EP 656202 A

Compsns. for dyeing keratinic fibres, esp. human hair, contain p-phenylenediamine thioether derivs. of formula (I) or their acid-addn. salts: R1 and R2 = H, 1-4C alkyl, 1-4C hydroxyalkyl, 2-4C polyhydroxyalkyl or 1-4C aminoalkyl; R-3 = H, halogen or 1-4C alkyl; R4 = 1-4C alkyl, 1-4C hydroxyalkyl, 2-4C polyhydroxyalkyl, acetamido (1-4C) alkyl, 1-4C aminoalkyl or opt. quaternised dialkylamino (1-4C) alkyl; n = 1 or 2; provided that the SR4 gps. are meta to each other and R3 = H when n = 2, and that R3 is para. to SR4 when n = 1 and R3 is not H.

Also claimed are new cpds. as above with the additional provisos that (a) R3 is not H, halogen, Me or Pr when R1 = R2 = H, n = 1 and R+4 = 1-4C alkyl and (b) R4 are not both Me when n = 2 and R1-R3 =H.

Also claimed are intermediates of formula (II): R25 = H, 1-4C hydroxyalkyl or acetyl; R26 = H, halogen or 1-4C alkyl; R27 = 1-4C alkyl, acetamido (1-4C) alkyl or 1-4C hydroxyalkyl; provided that: (a) when n = 2, the SR27 gps. are meta to each other and ortho to the N02 gp. and R26 = H; (b) when n = 1 and R26 is not H, the SR27 gps. is para to the R26 gp. and ortho to the N02 gp.; and (c) R27 is not Me when n = 1, R25 = H and R26 = H or Me. Also claimed are processes for oxidative

dyeing of keratinic fibres using compsns. as above.

ADVANTAGE - Compared with the corresp. alkoxylated
p-phenylenediamines, (I) have 'better innocuity' (no details given) and
give shades with better colour fastness.

Dwg. 0/0

Title Terms: OXIDATION; HAIR; DYE; COMPOSITION; CONTAIN; P;
PHENYLENEDIAMINE; POLYTHIOETHER; DERIVATIVE

Derwent Class: D21; E14

International Patent Class (Main): A61K-007/13; C07C-323/36; C09B-049/00

International Patent Class (Additional): C07C-323/31; C07C-323/41;

D06P-003/08

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

✓ Select All	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected	Format
✗ Clear Selections				Free

© 2003 The Dialog Corporation

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196935

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 B 49/00

A 6 1 K 7/13

D 0 6 P 3/08

// C 0 7 C 323/31

7419-4H

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平6-298691

(22) 出願日 平成6年(1994)12月1日

(31) 優先権主張番号 9 3 1 4 3 9 8

(32) 優先日 1993年12月1日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72) 発明者 アラン ジュネ

フランス国オルネイ - ス - ボワ,

リュ デ コケリコ, 9

(72) 発明者 アラン ラグランジュ

フランス国クーブプレイ, リュ デ モン

トリイ, 5

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

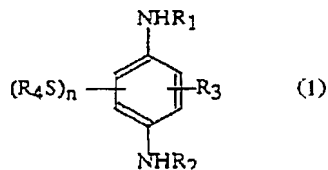
(54) 【発明の名称】 含硫p-フェニレンジアミンを含む染料組成物

(57) 【要約】

【目的】 含硫パラフェニレンジアミンを含有する染料組成物およびその製造法。

【構成】 下記式：

【化1】

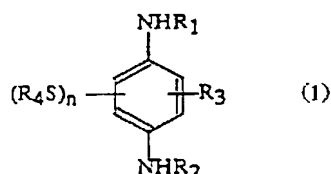


を有する含硫パラフェニレンジアミンを含有する染料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)：

【化1】



(式中、

R₁ および R₂ は同一または異なり、水素原子、C₁ ~ C₄ アルキル基、C₁ ~ C₄ ヒドロキシアルキル基、C₂ ~ C₄ ポリヒドロキシアルキル基または C₁ ~ C₄ モノアルキル基を表わし、

R₃ は水素、ハロゲン原子または C₁ ~ C₄ アルキル基を表わし、

R₄ は C₁ ~ C₄ アルキル基、C₁ ~ C₄ ヒドロキシアルキル基、C₂ ~ C₄ ポリヒドロキシアルキル基、C₁ ~ C₄ アセチルアミノアルキル基、C₁ ~ C₄ アミノアルキル基または場合により 4 級化される C₁ ~ C₄ ジアルキルアミノアルキル基を表わし、

n は 1 または 2 に等しく、および n = 2 である場合、基 -SR₄ は相互にメタ位置にありおよび R₃ = H であり、

および n = 1 および R₃ が水素以外である場合、-SR₄ 基に対しパラ位置にある) を有する少なくとも 1 種の化合物およびその酸付加塩を染色有効量で、染色に適する媒体中に含有することを特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪の染料組成物。

【請求項2】 式(1)の化合物は

-2-アセチルアミノエチルチオ-p-フェニレンジアミン、

-2-メチルチオ-5-メチル-p-フェニレンジアミン、

-2, 6-ジメチルチオ-p-フェニレンジアミン、

-2-エチルチオ-1-N-(β-ヒドロキシエチル)

-p-フェニレンジアミン、

-3-エチルチオ-1-N-(β-ヒドロキシエチル)

-p-フェニレンジアミン、

-2-(β-ヒドロキシエチルチオ)-p-フェニレンジアミン、

-2-メチルチオ-p-フェニレンジアミン、

-2-エチルチオ-p-フェニレンジアミン、

-2-メチルチオ-5-クロロ-p-フェニレンジアミン、

およびその酸付加塩から成る群から選択する、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 式(1)の化合物は2-メチルチオ-p-フェニレンジアミン 2HCl である、請求項2記載の組成物。

2

【請求項4】 式(1)の化合物を組成物の総重量に対し 0.02 ~ 6 重量% 含有する、請求項1 から 3 のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】 式(1)の化合物以外の p-フェニレンジアミン、p-アミノフェノール、ビス-フェニルアルキレンジアミン、o-フェニレンジアミンおよび o-アミノフェノールから選択したパラおよび/またはオルソタイプの少なくとも 1 種の酸化染料前駆体を含有する、請求項1 から 4 のいずれか1項に記載の組成物。

10 【請求項6】 メタ-ジフェノール、メタ-アミノフェノール、メタ-フェニレンジアミン、メタ-アシルアミノフェノール、メタ-ウレイドフェノール、メタ-カルボアルコキシアミノフェノール、α-ナフトール、複素環式カップリング剤、インドール誘導体および活性メチレン基を有するカップリング剤から選択した少なくとも 1 種のカップリング剤をさらに含有する、請求項1 から 5 のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項7】 組成物はさらにアゾ染料、アントラキノン染料またはベンゼン系列のニトロ誘導体から選択した直接染料を含有する、請求項1 から 6 のいずれか1項に記載の組成物。

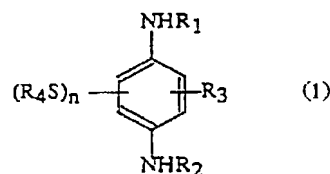
【請求項8】 パラおよび/またはオルソタイプのすべての酸化染料前駆体およびカップリング剤は組成物総重量に対し 0.1 ~ 7 重量% の量で組成物に同時に含む、請求項1 から 7 のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】 組成物総重量に対し 0.5 ~ 55 重量% の量のカチオン、アニオン、非イオンまたは両性界面活性剤またはその混合物、組成物総重量に対し 1 ~ 40 重量% の量の有機溶媒、組成物の総重量に対し 0.1 ~ 5 重量% の量の増粘剤、組成物の総重量に対し 0.01 ~ 1.5 重量% の量の抗酸化剤、浸透剤、金属封鎖剤、コンディショニング剤、保存料、香料および緩衝剤から選択した少なくとも 1 種の助剤を含有する、請求項1 から 8 のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項10】 液体、クリーム、ゲルまたは染色に適する任意の他の形態で供され、または噴射剤の存在でエアゾル缶に加圧下に充填し、泡沫を形成できる、請求項1 から 9 のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】 式(1)：

【化2】



(式中、

R₁ および R₂ は同一または異なり、水素原子、C₁ ~ C₄ アルキル基、C₁ ~ C₄ ヒドロキシアルキル基、C₂ ~ C₄ ポリヒドロキシアルキル基または C₁ ~ C₄ ア

ミノアルキル基を表わし、

R_3 は水素、ハロゲン原子または $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わし、

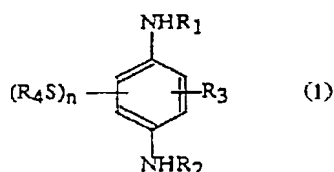
R_4 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシア
ルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシア
ルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アセチルアミノアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノア
ルキル基または任意には 4 級化された $C_1 \sim C_4$ ジアル
キルアミノアルキル基を表わし、

n は 1 または 2 に等しく、および $n=2$ の場合、基 - S
 R_4 は相互にメタ位置にあり、および $R_3 = H$ であり、
および $n=1$ で、 R_3 が水素以外の場合、-S R_4 基に
対しパラ位置にある) を有する少なくとも 1 種の化合
物、およびその酸付加塩を染色に適する媒体中に含有す
る染色組成物をケラチン繊維に適用し、色は発色に十分
な量の酸化剤溶液に含まれる酸化剤を使用し、使用時に
式 (1) の化合物を含有する組成物と混合して発色さ
せ、ケラチン繊維に適用する組成物の pH は 3 ~ 11 で
あることを特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪
の染色方法。

【請求項 12】 式 (1) の化合物を含有する組成物は
さらに少なくとも 1 種のカップリング剤を含有する、請
求項 11 記載の方法。

【請求項 13】 式 (1) :

【化 3】



(式中、

R_1 および R_2 は同一または異なり、水素原子、 $C_1 \sim$
 C_4 アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシア
ルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシア
ルキル基または $C_1 \sim C_4$ ア
ミノアルキル基を表わし、

R_3 は水素またはハロゲン原子または $C_1 \sim C_4$ アル
キル基を表わし、

R_4 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシア
ルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシア
ルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アセチルアミノアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノア
ルキル基または任意には 4 級化される $C_1 \sim C_4$ ジアル
キルアミノアルキル基を表わし、

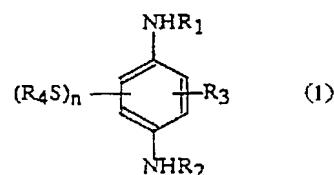
n は 1 または 2 に等しく、および $n=2$ の場合、基 - S
 R_4 は相互にメタ位置にあり、および $R_3 = H$ であり、
および $n=1$ で、 R_3 が水素以外の場合、-S R_4 基に
対しパラ位置にある) の少なくとも 1 種の化合物および
その酸付加塩を染色に適する媒体中に含有する組成物を
ケラチン繊維に適用し、この適用は少なくとも 1 種のカ
ップリング剤および/または式 (1) のものとは異なる少
なくとも 1 種の酸化染料前駆体を含有する組成物をその

繊維に適用後または前であり、

色は第 2 工程で適用する組成物中に適用直前に導入し、
または別法では第 3 工程でケラチン繊維自体に直接適用
する酸化剤を使用して発色させることを特徴とする、ケ
ラチン繊維、特にヒトの毛髪の染色方法。

【請求項 14】 式 (1) :

【化 4】



(式中、

R_1 および R_2 は同一または異なり、水素原子、 $C_1 \sim$
 C_4 アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシア
ルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシア
ルキル基または $C_1 \sim C_4$ ア
ミノアルキル基を表わし、

R_3 は水素またはハロゲン原子または $C_1 \sim C_4$ アル
キル基を表わし、

R_4 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシア
ルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシア
ルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アセチルアミノアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノア
ルキル基または場合により 4 級化される $C_1 \sim C_4$ ジアル
キルアミノアルキル基を表わし、

n は 1 または 2 に等しく、および $n=2$ の場合、基 - S
 R_4 は相互にメタ位置にあり、および $R_3 = H$ であり、
および $n=1$ で R_3 が水素以外の場合、-S R_4 基に対
しパラ位置にある) の化合物およびその酸付加塩のケラ
チン繊維、特にヒトの毛髪の染色に対する使用。

【請求項 15】 式 (1) の化合物は、

-2-アセチルアミノエチルチオ-p-フェニレンジア
ミン、

-2-メチルチオ-5-メチル-p-フェニレンジアミ
ン、

-2, 6-ジメチルチオ-p-フェニレンジアミン、

-2-エチルチオ-1-N-(β-ヒドロキシエチル)

-p-フェニレンジアミン、

-3-エチルチオ-1-N-(β-ヒドロキシエチル)

-p-フェニレンジアミン、

-2-(β-ヒドロキシエチルチオ)-p-フェニレン
ジアミン、

-2-メチルチオ-p-フェニレンジアミン、

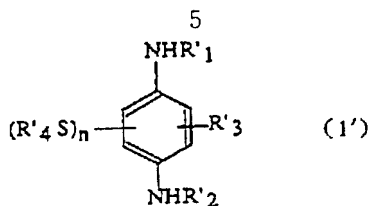
-2-エチルチオ-p-フェニレンジアミン、

-2-メチルチオ-5-クロロ-p-フェニレンジアミ
ン

およびその酸付加塩から選択する、請求項 14 記載の使
用。

【請求項 16】 式 (1') :

【化 5】



(式中、

$R'1$ および $R'2$ は同一または異なり、水素原子、 $C1 \sim C4$ アルキル基、 $C1 \sim C4$ ヒドロキシアルキル基、 $C2 \sim C4$ ポリヒドロキシアルキル基または $C1 \sim C4$ アミノアルキル基を表わし、

$R'3$ は水素またはハロゲン原子または $C1 \sim C4$ アルキル基を表わし、

$R'4$ は $C1 \sim C4$ アルキル基、 $C1 \sim C4$ ヒドロキシアルキル基、 $C2 \sim C4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $C1 \sim C4$ アセチルアミノアルキル基、 $C1 \sim C4$ アミノアルキル基または場合により4級化される $C1 \sim C4$ ジアルキルアミノアルキル基を表わし、

n は1または2に等しく、および $n=2$ の場合、基- $SR4$ は相互にメタ位置にあり、および $R'3 = H$ であり、

および $n=1$ で $R'3$ が水素以外の場合、- $SR4$ 基に対しパラ位置にあり、ただし $R'1$ および $R'2$ が水素を表わし、 $n=1$ で $R'4$ が $C1 \sim C4$ アルキル基を表わす場合、 $R'3$ は水素またはハロゲン原子またはプロピルまたはメチル基を表わすことはできないことを条件とし、

$n=2$ で、 $R'1$ 、 $R'2$ および $R'3$ が水素原子を表わす場合、基 $R'4$ は双方同時にメチル基を表わすことはできないことを条件とする)を有する新規含硫p-フェニレンジアミンおよびその酸付加塩。

【請求項17】 含硫p-フェニレンジアミンは、

-2-アセチルアミノエチルチオ-p-フェニレンジアミン、

-2, 6-ジメチルチオ-p-フェニレンジアミン、

-2-(β -ヒドロキシアセチルチオ)-p-フェニレンジアミン、

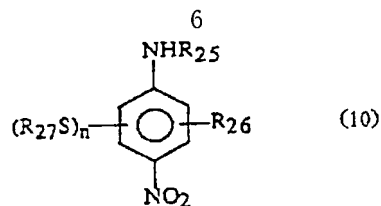
-2-エチルチオ-1-N-(β -ヒドロキシアセチル)-p-フェニレンジアミン、

-3-エチルチオ-1-N-(β -ヒドロキシアセチル)-p-フェニレンジアミン、

およびその酸付加塩から選択する、請求項16記載の硫黄含有p-フェニレンジアミン。

【請求項18】 一般式：

【化6】



(式中、

$R25$ は水素原子、 $C1 \sim C4$ ヒドロキシアルキル基またはアセチル基を表わし、

$R26$ は水素またはハロゲン原子又は $C1 \sim C4$ アルキル基を表わし、

$R27$ は $C1 \sim C4$ アルキル基、 $C1 \sim C4$ アセチルアミノアルキル基または $C1 \sim C4$ ヒドロキシアルキル基を表わし、および $n=2$ の場合、基- $SR27$ は相互に対しメタ位置にあり、それぞれは- $NO2$ 基に対しオルソであり、そして $R26$ は水素を表わし、

$n=1$ で、 $R26$ が水素以外の場合、基- $SR27$ は基 $R26$ に対しパラ位置にあり、- $NO2$ 基に対しオルソであり、

$n=1$ で、基 $R25$ が水素であり、 $R26$ が水素またはメチルを表わす場合、 $R27$ はメチルを表わすことはできないことを条件とする)の特に請求項16記載の式(1')の含硫p-フェニレンジアミンの製造用化合物。

【請求項19】 次のもの：

-2-メチルチオ-4-アセチルアミノニトロベンゼン、

-2-エチルチオ-4-アセチルアミノニトロベンゼン、

-2-アセチルアミノエチルチオ-4-アセチルアミノニトロベンゼン、

-2-エチルチオ-4-アミノニトロベンゼン、

-2-メチルチオ-4-アミノ-5-クロロニトロベンゼン、

-2, 6-ジメチルチオ-4-アミノニトロベンゼン、

-2-エチルチオ-4-N-(β -ヒドロキシアセチル)ニトロベンゼン、

-2-(β -ヒドロキシアセチルチオ)-4-アセチルアミノニトロベンゼン、

-2-(β -ヒドロキシアセチルチオ)-4-アミノニトロベンゼン、

から選択する、請求項18記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はケラチン繊維の酸化染色の分野、特に含硫p-フェニレンジアミンを含有する染料組成物およびこれを使用する染色方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 p-フェニレンジアミンはケラチン繊維、特に毛髪を酸化染色で、単独またはm-フェニレンジアミン、m-アミノ

フェノール、*m*-ジフェノールまたはフェノールなどのカップリング剤と併用して重要な役割を演ずることが知られる。

【0003】酸化染料、特に *p*-フェニレンジアミンを毛髪の色に選択できるために、毛髪染料に適用する場合、すぐれた無害性を示さねばならないし、毛髪に付与された色合いは経時的に安定であり、特に日光、厳しい気候、洗浄および通常2回の連続毛髪染色操作間に毛髪が受ける各種処理に耐えねばならない。

【0004】特別の系統の含硫 *p*-フェニレンジアミンは、一方ではケラチン繊維、特に毛髪の色に適用する場合すぐれた無害性を、他方得た色合いの経時的安定性、特に厳しい気候、日光、洗浄および毛髪が受ける各種処理に対し、相当するアルコキシ化 *p*-フェニレンジアミンと比較してすぐれた安定性を同時に示すことが分かった。

【0005】本発明の目的はこの系統の少なくとも1種の *p*-フェニレンジアミンを含有する染色組成物である。

【0006】本発明の別の目的はこれらの *p*-フェニレンジアミンを使用してケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色する方法である。

【0007】本発明の別の目的はこの系統に属する新規含硫 *p*-フェニレンジアミンおよびその製造方法から成る。

【0008】最後に、本発明は上記 *p*-フェニレンジアミンの合成に使用する新規 *p*-ニトロアニリンおよび毛髪の色に直接染色におけるその使用に関する。本発明の他の目的は以下の記載および例から明らかとなろう。

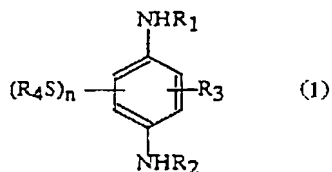
【0009】

【課題を解決するための手段】ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色する本発明組成物は、染色に適する媒体に少なくとも1種の式(1)の化合物、または染色有効量の相当する酸塩を含有する。

【0010】本発明組成物に使用する化合物は式

(1) :

【化7】



【式中、 R_1 および R_2 は同一または異なり、水素原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアリル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシアリル基または $C_1 \sim C_4$ アミノアルキル基を表わし、 R_3 は水素またはハロゲン原子または $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わし、 R_4 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアリル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシアリル基、 $C_1 \sim$

C_4 アセチルアミノアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノアルキル基、または $C_1 \sim C_4$ ジアルキルアミノアルキル基(場合により4級化される)を表わし、 n は1または2に等しく、および $n=2$ の場合、基 $-SR_4$ は相互に対しメタ位置にあり、 $R_3 = H$ であり、および $n=1$ および R_3 が水素以外である場合、 $-SR_4$ 基に対しパラ位置にある]に相当する。

【0011】式(1)の化合物のうち、次のもの:

- 2-アセチルアミノエチルチオ-*p*-フェニレンジアミン、
- 2-メチルチオ-5-メチル-*p*-フェニレンジアミン、
- 2, 6-ジメチルチオ-*p*-フェニレンジアミン、
- 2-エチルチオ-1-N-(β -ヒドロキシエチル)-*p*-フェニレンジアミン、
- 3-エチルチオ-1-N-(β -ヒドロキシエチル)-*p*-フェニレンジアミン、
- 2-(β -ヒドロキシエチルチオ)-*p*-フェニレンジアミン、
- 2-メチルチオ-*p*-フェニレンジアミン、
- 2-エチルチオ-*p*-フェニレンジアミン、
- 2-メチルチオ-5-クロロ-*p*-フェニレンジアミン、

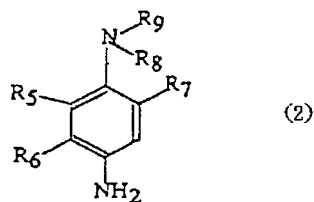
およびその酸付加塩を挙げることができる。特に好ましい化合物は2-メチルチオ-*p*-フェニレンジアミン二塩酸塩である。

【0012】式(1)の化合物は本発明組成物に組成物総重量に対し0.02~6%、好ましくは0.15~5重量%の濃度で使用するのがよい。本発明染料組成物のpHは8~11、好ましくは9~11である。

【0013】pHはアンモニア水、炭酸アルカリ金属塩、モノ-、ジ-およびトリエタノールアミンなどのアルカノールアミンおよびその誘導体、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムのような当業者に周知のアルカリ化剤を使用して所望値に調整する。

【0014】本発明染料組成物は式(1)の1種以上の化合物を含有できる。組成物は式(1)のものとは異なる他の *p*-フェニレンジアミン、例えば、式:

【化8】



【式中、 R_5 、 R_6 および R_7 は同一または異なり、水素またはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシルまたはスルホ基または $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアリル基を表わし、 R_8 および R_9 基は同一または異なり、水素原子、アルキル、ヒドロキシアリル、アルコ

キシアルキル、カルバミルアルキル、メシルアミノアルキル、アセチルアミノアルキル、ウレイドアルキル、カルブアルコキシアミノアルキル、スルホアルキル、ピペリジノアルキルまたはモルホリノアルキル基、または場合によりアミノ基でパラ置換のフェニル基を表わし、または別の場合、 R_8 および R_9 が水素原子を表わさない場合、 R_5 または R_7 は水素原子を表わすことを条件とし、 R_8 および R_9 はこれらが結合する窒素原子とピペリジノまたはモルホリノ複素環を形成する。これらのアルキルまたはアルコキシ基は好ましくは 1~4 個の炭素原子を有し、特にメチル、エチル、プロピル、メトキシおよびエトキシ基を表わす) を有するものなども含有できる。

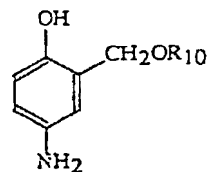
【0015】式(2)の化合物のうち、p-フェニレンジアミン、p-トルイレンジアミン、メトキシ-パラ-フェニレンジアミン、クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2, 3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2, 6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2-メチル-5-メトキシ-パラ-フェニレンジアミン、2, 6-ジメチル-5-メトキシ-パラ-フェニレンジアミン、N, N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N, N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N, N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジ(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、3-メチル-4-アミノ-N, N-ジ(β-ヒドロキシエチル)アニリン、3-クロロ-4-アミノ-N, N-ジ(β-ヒドロキシエチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(カルバモイルメチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(カルバモイルメチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-ピペリジノエチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-ピペリジノエチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-モルホリノエチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-モルホリノエチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-アセチルアミノエチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-メシルアミノエチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メシルアミノエチル)アニリン、4-アミノ-N-エチル-N-(β-スルホエチル)アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-スルホエチル)アニリン、N-(4-アミノフェニル)モルホリン、N-(4-アミノフェニル)ピペリジン、2-(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、フルオロ-パラ-フェニレン

ジアミン、カルボキシ-パラ-フェニレンジアミン、スルホ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-n-プロピル-パラ-フェニレンジアミン、ヒドロキシ-2-n-プロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N, N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-4-アミノフェニル-パラ-フェニレンジアミンおよびN-フェニル-パラ-フェニレンジアミンを特に挙げることができる。

【0016】これらのp-フェニレンジアミンは遊離塩基または塩酸塩、臭素化水素酸塩、または硫酸塩などの塩で使用できる。

【0017】本発明染料組成物はp-アミノフェノール、2-メチル-4-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、3-クロロ-4-アミノフェノール、2, 6-ジメチル-4-アミノフェノール、3, 5-ジメチル-4-アミノフェノール、2, 3-ジメチル-4-アミノフェノール、2, 5-ジメチル-4-アミノフェノール、2-ヒドロキシメチル-4-アミノフェノール、2-(β-ヒドロキシエチル)-4-アミノフェノール、2-メトキシ-4-アミノフェノール、3-メトキシ-4-アミノフェノール、3-(β-ヒドロキシエトキシ)-4-アミノフェノール、2-アミノメチル-4-アミノフェノール、2-(β-ヒドロキシエチルアミノメチル)-4-アミノフェノールおよび下記式(3)：

【化9】



(3)

〔式中、 R_{10} は $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim C_6$ ポリヒドロキシアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、 $C_2 \sim C_4$ アミノアルキル基、または $C_2 \sim C_4$ アミノアルキル基(アミンは $C_1 \sim C_4$ アルキル基によりモノ置換またはジ置換でき、または $C_3 \sim C_4$ ジヒドロキシアルキル基により置換できる)〕を有するものおよびその塩も含有できる。

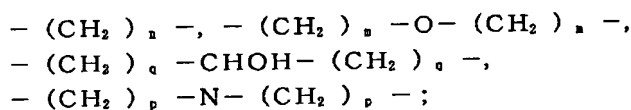
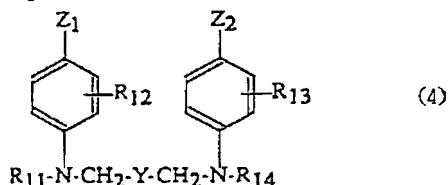
【0018】式(3)のこれらの化合物のうち、特に、
-2-メトキシメチル-4-アミノフェノール、
-2-エトキシメチル-4-アミノフェノール、
-2-n-プロピルオキシメチル-4-アミノフェノール、
-2-イソプロピルオキシメチル-4-アミノフェノール、

11

—2— (β-ヒドロキシエトキシ) メチル—4—アミノフェノール、
—2— (2, 2, 2-トリフルオロエトキシ) メチル—4—アミノフェノール、
およびその塩を挙げることができる。

【0019】本発明染料組成物はいわゆる「二重」塩基も含有できる。これは式：

【化10】



(式中、nは0～8の整数であり、m、qおよびpは0～4の整数である) に相当するビスフェニルアルキレンジアミンであり、酸付加塩で供することもできる。

【0020】上記アルキルまたはアルコキシ基は好ましくは1～4個の炭素原子を有する基、特にメチル、エチル、プロピル、メトキシおよびエトキシ基を表わす。

【0021】式(4)の化合物のうち、N、N′-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N、N′-ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジアミノ-2-プロパノール、N、N′-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N、N′-ビス(4-アミノフェニル)エチレンジアミン、N、N′-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N、N′-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N、N′-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N、N′-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミンおよびN、N′-ビス(エチル)-N、N′-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)エチレンジアミンを挙げることができる。

【0022】本発明染料組成物はオルソーフェニレンジアミンおよび場合により環またはアミン官能基に置換基を有するオルソーアミノフェノールも含有できる。

【0023】オルソーアミノフェノールのうち、オルソーアミノフェノール、6-メチル-1-ヒドロキシ-2-アミノベンゼン、4-メチル-1-アミノ-2-ヒドロキシベンゼンおよび4-アセチルアミノ-1-アミノ-2-ヒドロキシベンゼンおよびその酸塩を特に挙げることができる。

【0024】本発明の主題を形成する染料組成物は一般に式(1)の化合物から成る「パラ」前駆体および場合によりパラおよび/またはオルソタイプの他の酸化染料前駆体と、これらの前駆体と酸化カップリングにより染

12

【式中、Z₁ およびZ₂ は同一または異なることができ、ヒドロキシル基または基NH R₁₅ (R₁₅は水素原子または低級アルキル基を表わす)を表わし、R₁₂およびR₁₃は同一または異なり、水素原子またはハロゲン原子またはアルキル基を表わし、R₁₁およびR₁₄は同一または異なり、水素原子またはアルキルまたはヒドロキシルアルキル基、またはアミノアルキル基(アミノ残基は置換できる)を表わし、Yは次の基：

料を与えるカップリング剤とを組み合わせる含有する。

【0025】染料は特に、各種色合いのインドアニリン、インダミンまたはインドフェノールであり、これらは「パラ」前駆体のこれら自体による縮合生成物により毛髪に付与される「地」の色を修飾し、光沢を強化する方向に働く。

【0026】本発明染色組成物に、一般に式(1)の化合物と併用するカップリング剤は、メタージフェノール、メターアミノフェノール、メターフェニレンジアミン、メターアシルアミノフェノール、メターウレイドフェノール、メターカルブアルコシアミノフェノール、α-ナフトール、複素環式カップリング剤、β-ケート化合物のような活性メチレン基を有するカップリング剤およびピラゾロンから選択するのがよい。

【0027】メタージフェノールのうち、レゾルシン、2-メチルレゾルシン、5-メチルレゾルシン、2-クロロレゾルシノール、レゾルシンモノメチルエーテル、2, 4-ジヒドロキシフェノキシエタノール、2, 4-ジヒドロキシアニソール、およびその塩を挙げることができる。式(1)の化合物と組み合わせる場合、これらの化合物は酸化カップリング剤によりベージュ灰色になる。

【0028】メターアミノフェノールのうち、メターアミノフェノール、2-メチル-5-アミノフェノール、2-メチル-5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノフェノール、2-メチル-5-N-(β-メシルアミノエチル)アミノフェノール、2, 6-ジメチル-3-アミノフェノール、2-ヒドロキシ-4-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノアニソール、2-クロロ-6-メチル-3-アミノフェノール、2-メチル-3-アミノフェノール、3-ジエチルアミノフェノール、1-ヒ

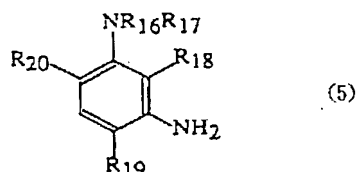
50

13

ドロキシ-2, 4-ジクロロ-3-アミノベンゼン、4-クロロ-6-メチル-3-アミノフェノール、6-クロロ-3-トリフルオロエチル-アミノフェノールおよびその塩を挙げることができる。式(1)の化合物と一緒に使用する場合、これらのカップリング剤は酸化カップリングにより紫色になる。

【0029】メタ-フェニレンジアミンのうち、式：

【化11】



(式中、 R_{16} および R_{17} は相互に別個に水素原子または $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基を表わし、 R_{18} は水素原子または $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはアルコキシ基を表わし、 R_{19} は水素原子または $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルコキシ基または $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を表わし、 R_{20} は水素またはハロゲン原子または $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルコキシ基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ カルボキシアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ 2', 4'-ジアミノフェノキシアルコキシ基または $C_1 \sim C_4$ アミノアルコキシ基を表わし、 R_{20} がカルボキシアルコキシまたは2', 4'-ジアミノフェノキシアルコキシを表わす場合、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} および R_{19} は水素を表わすことを条件とする)に相当するものおよびその塩を挙げることができる。

【0030】これらのメタ-フェニレンジアミンのうち、メタ-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノフェノキシエタノール、2, 4-ジアミノアニソール、2, 4-ジメトキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリメトキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、[2-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノ]フェノキシエタノール、2-アミノ-4-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノアニソール、[4-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-2-アミノ]フェノキシエタノール、4, 6-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、(2, 4-ジアミノ)フェニル β , γ -ジヒドロキシプロピルエーテル、(2, 4-ジアミノ)フェニル α , β -ジヒドロキシプロピルエーテル、1-[2, 4-ジアミノフェノキシプロピルオキシ]-2, 4-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノフェノキシ酢酸、2, 4-ジアミノフェノキシエチルアミン、6-メトキシ-3-ヒドロキシエチルアミノアニリン、1-エトキシ-2-ビス(β -ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼン、4-メチル-6-エトキシ-1, 3-ジアミノベンゼンおよびその塩を挙げ

14

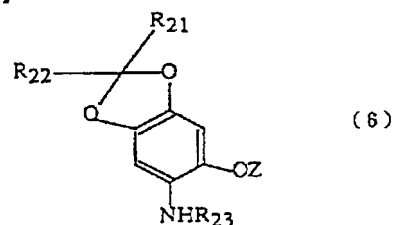
ることができる。

【0031】式(1)の化合物と一緒に使用する場合、これらのカップリング剤は酸化カップリングにより青色を与える。

【0032】3, 4-メチレンジオキシフェノール、3, 4-メチレンジオキシアニリン、2-ブロモ-4, 5-メチレンジオキシフェノール、2-クロロ-4, 5-メチレンジオキシフェノール、6-アミノベンゾモルホリンおよび6-ヒドロキシベンゾモルホリンも本発明組成物に使用できるカップリング剤として挙げることができる。

【0033】特に有利なカップリング剤として、式：

【化12】



(式中、 R_{23} は水素原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基、 $C_3 \sim C_6$ ポリヒドロキシアルキル基、または $C_2 \sim C_6$ アルコキシアルキル基を表わし、 Z は R_{23} とは別個に $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基、 $C_3 \sim C_6$ ポリヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシアルキル基またはトリフルオロエチル基を表わし、 R_{21} および R_{22} は相互に別個に水素原子または $C_1 \sim C_4$ アルキル基、または無機酸とその付加塩の1種、および特に4-アミノ-5-メトキシ-1, 2-メチレンジオキシベンゼン、4-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-5-メトキシ-1, 2-メチレンジオキシベンゼン、4-アミノ-5-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)-1, 2-メチレンジオキシベンゼン、4-メチルアミノ-5-メトキシ-1, 2-メチレンジオキシベンゼン、4-アミノ-5-(β -ヒドロキシエトキシ)-1, 2-メチレンジオキシベンゼンまたは6-アミノ-5-メトキシ-2-メチル-2-プロピル-1, 3-ベンゾジオキソールを表わす)に相当する複素環式化合物を最後に挙げることができる。

【0034】6-ヒドロキシベンゾモルホリンを式

(1)の化合物と一緒に使用する場合、これらのカップリング剤は酸化カップリングにより緑色を与える。これらは特に光沢のない色合いを得るように過度の赤色を薄め、必要の場合ある種の染料が経時的に赤色化しなければならぬ性向を補正するために使用される。

【0035】特許FR2, 636, 236号、FR2, 654, 335号、FR2, 654, 336号、FR2, 659, 228号、FR2, 664, 304号、FR2, 664, 305号、およびFR2, 671, 72

2号明細書に記載の6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、7-アミノインドール、5, 6-ジヒドロキシインドールおよびその誘導体のようなインドール化合物もカップリング剤として使用できる。

【0036】本発明組成物は好ましくはアゾ染料、アントラキノン染料またはベンゼン系からのニトロ誘導体から選択した直接染料を含有することもできる。本発明染料組成物にこれらの直接染料を添加することにより色合いを調整し、または光沢を強化できる。

【0037】本発明染色組成物に使用するパラおよび／またはオルソタイプのすべての酸化染料前駆体およびカップリング剤は両方で組成物総重量に対し0.1~7重量%が好ましい。

【0038】これらの好ましい態様では、本発明染料組成物はアニオン、カチオン、非イオンまたは両性界面活性剤またはその混合物も含有できる。これらの界面活性剤のうち、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルナフタレンスルホネート、脂肪アルコールのエーテルサルフェートおよびスルホネート、第4アンモニウム塩、例えばトリメチルセチルアンモニウムブロミドおよびセチルピリジニウムブロミド、場合によりオキシエチレン化された脂肪酸エタノールアミド、ポリグリセロール化脂肪アルコール、ポリオキシエチレン化またはポリグリセロール化アルキルフェノール、およびポリオキシエチレン化アルキルサルフェートを挙げることができる。

【0039】これらの界面活性剤は組成物総重量に対し0.5~5.5重量%、好ましくは2~50重量%の量で本発明組成物に含まれる。

【0040】これらの組成物は水溶性の低い成分を溶解するために有機溶媒を含有することもできる。これらの溶媒のうち、例としてC₁~C₄低級アルコール、例えばエタノールおよびイソプロパノール；グリセロール；グリコールまたはグリコールエーテル、例えば2-ブトキシエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテルおよびモノメチルエーテル、および芳香族アルコール、例えばベンジルアルコールまたはフェノキシエタノール、同族生成物およびその混合物を挙げることができる。

【0041】溶媒は組成物総重量に対し1~40重量%、特に2~30重量%の量で含むことが好ましい。

【0042】本発明組成物に添加できる増粘剤はアルギン酸ナトリウム、アラビアガム、場合により架橋結合したアクリル酸ポリマー、セルロース誘導体、およびキサンタンガムのようなヘテロバイオポリサッカライドから選択できる。ベントナイトのような無機増粘剤も使用できる。

【0043】これらの増粘剤は組成物総重量に対し0.1~5%、特に0.2~3重量%の量で含むことが好ま

しい。

【0044】組成物に含むことができる抗酸化剤は亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、亜硫酸水素ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ハイドロキノン、2-メチルハイドロキノンおよびホモゲンチジン酸から特に選択する。これらの抗酸化剤は組成物総重量に対し0.05~1.5重量%の量で組成物に含む。

【0045】これらの組成物は他の香粧的に許容しうる助剤、例えば浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤、コンディショニング剤、保存料なども含有できる。

【0046】本発明組成物は各種形態、例えば液体、クリーム、ゲルまたはケラチン繊維、特にヒトの毛髪の色に適する任意の他の形態で供することができる。これらの組成物は噴射剤を含ませてエアゾル缶に充填でき、泡を形成できる。

【0047】本発明の式(1)の化合物は1種以上のカップリング剤および／または式(1)のもの以外の酸化染料前駆体を存在させ、または不存在下に式(1)の化合物を繊維に適用し、酸化剤により発色させることを含む方法に従ってケラチン繊維の染色に使用する。

【0048】少なくとも1種の式(1)の化合物および場合により少なくとも1種のカップリング剤および／または式(1)のもの以外の少なくとも1種の酸化染料前駆体を含有する本発明染料組成物は酸化剤により発色させる方法に従って使用する。

【0049】この方法によれば、上記染料組成物は使用時に発色できる十分量で酸化剤溶液と混合し、次に得た混合物はケラチン繊維、特にヒトの毛髪に適用する。

【0050】毛髪に適用する組成物のpHは3~11の範囲が好ましい。上記したものなどのアルカリ化剤または無機酸または有機酸、例えば塩酸、酒石酸、クエン酸、リン酸またはスルホン酸のような当業者に周知の酸性化剤を使用して所望値に調整する。

【0051】酸化剤として、酸化剤溶液は過酸化水素または過酸化尿素；過硫酸アンモニウムのような過酸塩；有機過酸およびその塩、または臭素酸アリカリ金属塩を含有できる。過酸化水素溶液を使用することが好ましい。

【0052】得た混合物は毛髪に適用し、10~40分、好ましくは15~30分そのまま置く。次に毛髪はリンスし、シャンプーで洗浄し、再びリンスし、乾燥する。

【0053】上記規定の式(1)の化合物は、1つの段階で式(1)の化合物を適用し、別の段階で少なくとも1種のカップリング剤および／または式(1)のものは異なる少なくとも1種の他の酸化染料前駆体を含有する染料組成物を適用する複数段階で使用することもできる。

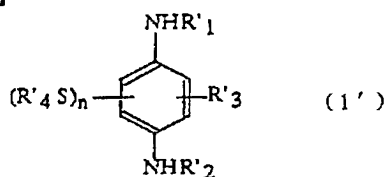
【0054】酸化剤は第2段階で適用する組成物中に適用直前に導入でき、または別の仕方では第3段階でケラ

17

チン繊維自体に適用することができる。適用法、pH、洗淨および乾燥条件は上記と同一である。

【0055】本発明は式(1)に相当するものの系統の新規含硫p-フェニレンジアミンにも関する。これらの本発明含硫p-フェニレンジアミンは式：

【化13】



(式中、 R'_1 および R'_2 は同一または異なることができ、水素原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシアルキル基または $C_1 \sim C_4$ アミノアルキル基を表わし、 R'_3 は水素またはハロゲン原子または $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わし、 R'_4 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim C_4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アセチルアミノアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アミノアルキル基または場合により4級化した $C_1 \sim C_4$ ジアルキルアミノアルキル基を表わし、 n は1または2に等しく、および $n=2$ の場合、基 $-SR'_4$ は相互にメタ位置にありおよび $R'_3 = H$ であり、 $n=1$ で、 R'_3 が水素以外の場合、 $-SR'_4$ 基に対しパラ位置にあり、 R'_1 および R'_2 が水素を表わし、 $n=1$ で R'_4 は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わす場合、 R'_3 は水素またはハロゲン原子またはプロピルまたはメチル基を表わすことはできないことを条件とし、および $n=2$ で、 R'_1 、 R'_2 および R'_3 が水素原子を表わす場合、基 R'_4 は双方同時にメチル基を表わすことはできないことを条件とする)に相当するもの、およびその酸付加塩であることを本質的に特徴とする。塩は特にヒドロクロリド、サルフェート、タータレートおよび他の香粧的に許容しうる塩から選択する。

【0056】式(1')の化合物のうち、特に、

-2-アセチルアミノエチルチオ-p-フェニレンジアミン

-2, 6-ジメチルチオ-p-フェニレンジアミン

-2-β-ヒドロキシエチルチオ-p-フェニレンジア 40

18

ミン

-2-エチルチオ-1-N-(β-ヒドロキシエチル)

-p-フェニレンジアミン

-3-エチルチオ-1-N-(β-ヒドロキシエチル)

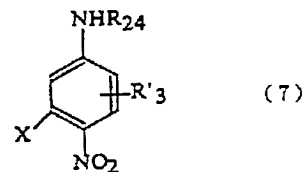
-p-フェニレンジアミン

およびその酸付加塩を挙げることができる。

【0057】式(1')に相当する含硫p-フェニレンジアミンは本質的に次の工程：

1) 式(7)：

10 【化14】

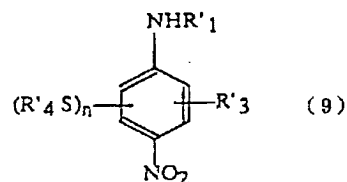


(式中、 R_{24} はアセチル基または水素原子を表わし、 R'_3 は式(1')に規定した意味を有し、Xはハロゲン原子を表わす)を有するハロニトロアニリンを式：

20 ASR'_4 (8)

(式中、 R'_4 は式(1')に規定した意味を有し、Aは水素またはナトリウム原子である)のチオールで処理して、式(9)：

【化15】



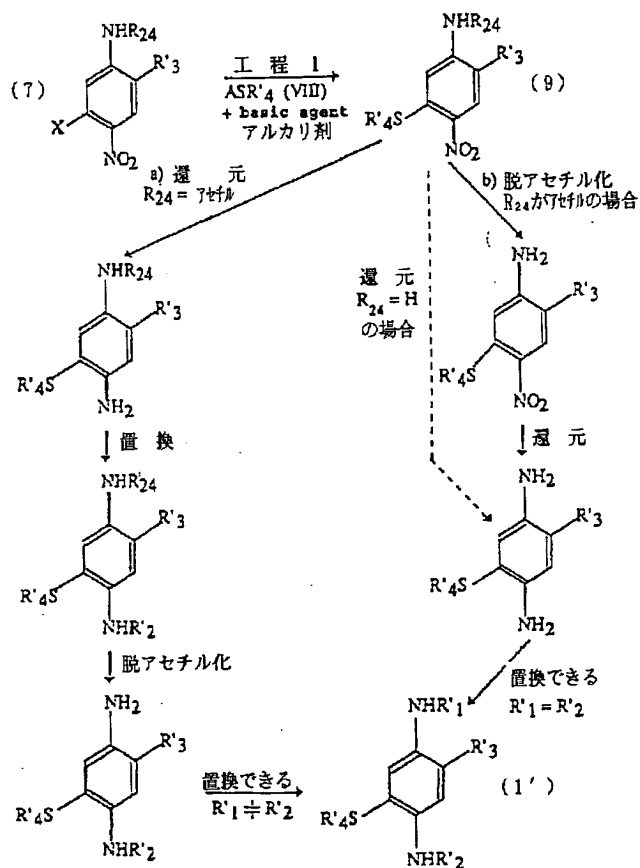
を有するp-ニトロアニリンを得、

2) 式(9)の化合物の NO_2 基は触媒の存在で水素を使用する還元により、または酢酸中の鉄、またはアルコールおよび塩化アンモニウム存在で亜鉛で還元することにより還元する、ことから本質的に成る方法に従って製造できる。

【0058】本発明による式(1')化合物の製造方法は次の反応図により表わすことができる：

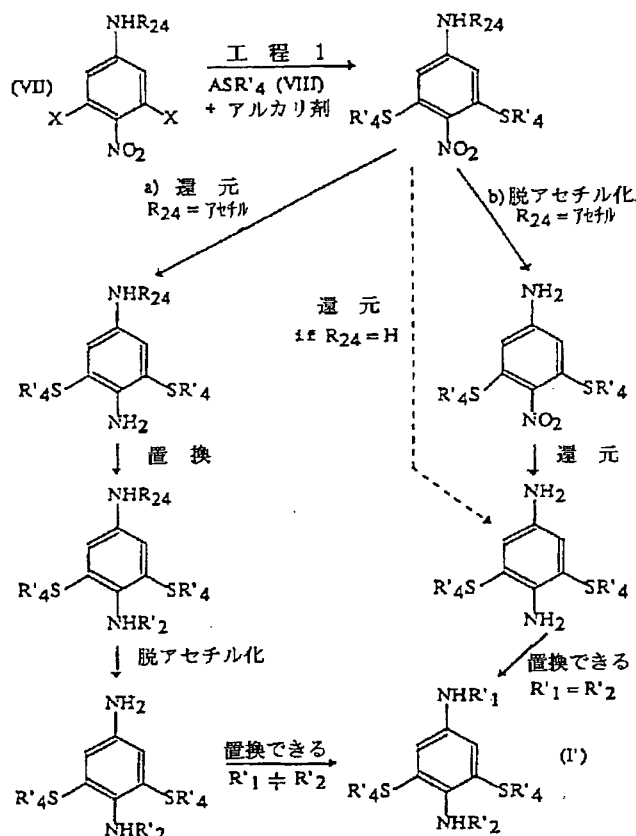
【化16】

$n=1$ および $R'_3 \neq H$ の場合



【化17】

$n=2$; $R'_3=H$ の場合



【0059】工程1

式(9)のp-ニトロアニリンは式(7) (式中、基 R'_3 は式(1')に規定の意味を有する)のハロニトロアニリンに式 ASR'_4 のチオールを反応させて製造する。ハロ基または基 X の置換は1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、またはヘキサメチルフォスホトリアミドのような溶媒中で行なう。反応温度は室温～反応媒体の還流温度である。使用ハロゲン化水素酸 (hydrohalic acid) 「トラップ」は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸カルシウムおよび使用チオールのナトリウム塩から選択することが好ましい。

【0060】次の工程

a) 基 R'_1 が基 R'_2 と異なる式(1')の化合物を得ようとする場合、方法は次のように行なう：
— R_{24} がアセチルである式(9)の化合物の NO_2 基の還元は触媒 (キャタリック ハイドロジェネーション オーグスチン R-L、マーセル デッカー社、ニューヨーク、1965) の存在で水素を使用し、または酢酸

30 中で鉄、またはアルコールおよび塩化アンモニウムの存在で亜鉛を使用して行なう、

— アセチルアミノ基に対しパラ位置に位置するアミンは次に芳香族アミンを置換する標準方法に従って置換して基 NHR'_2 (R'_2 は式(1')に規定の意味を有する)を得、

— 一次にアセチルアミノ基は芳香族アミンを脱アセチル化する標準方法に従って脱アセチル化して任意には上記のように置換したアミノ基を得、基 R'_1 および R'_2 が異なる式(1')の化合物を得る。

40 b) 基 R'_1 および R'_2 が同一である式(1')の化合物を得ようとする場合、方法は次のように行なう：

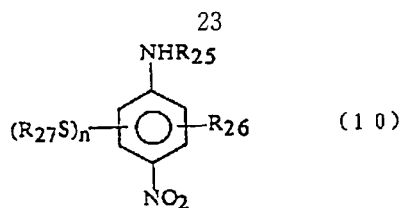
— 基 NHR_{24} の脱アセチル化は上記のように行ない、一次に NO_2 基は還元して式(1') (式中、 $R'_1 = R'_2 =$ 水素)の化合物を得、

— 一次に芳香族アミンは場合により置換して式(1') (式中、 R'_1 および R'_2 は同一であるが、水素原子以外である)の化合物を得る。

【0061】本発明の別の目的は式：

【化18】

50



(式中、 R_{25} は水素原子、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基またはアセチル基を表わし、 R_{26} は水素またはハロゲン原子又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わし、 R_{27} は $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アセチルアミノアルキル基または $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基を表わし、 $n=2$ である場合、基-S R_{27} は相互に対しメタ位置にあり、それぞれは- NO_2 基に対しオルソであり、 R_{26} は水素を表わし、 $n=1$ で R_{26} が水素以外である場合、基-S R_{27} は基 R_{26} に対しパラ位置にあり、- NO_2 基に対しオルソであり、 $n=1$ で、基 R_{25} は水素、 R_{26} は水素またはメチルを表わす場合、式(1')の硫黄含有p-フェニレンジアミンを製造する場合 R_{27} はメチルを表わすことはできないことを条件とする)に相当する新規中間化合物から成る。

【0062】これらの化合物のうち、次のものを挙げる
ことができる：

- 2-メチルチオ-4-アセチルアミノニトロベンゼン、
- 2-エチルチオ-4-アセチルアミノニトロベンゼン、
- 2-アセチルアミノエチルチオ-4-アセチルアミノニトロベンゼン、
- 2-エチルチオ-4-アミノニトロベンゼン、
- 2-メチルチオ-4-アミノ-5-クロロニトロベン

	%	C	H
計算値		49.99	5.03
分析値		49.82	5.08

第2工程：2-エチルチオ-4-アミノニトロベンゼンの製造

第1工程で得た上記化合物の脱アセチル化は50mlの36%濃塩酸および15ml酢酸混合物中で24.0g(0.1モル)のこの化合物を沸騰水浴上で10分間加熱して行なう。反応媒体(サスペンション)は400ml

	%	C	H
計算値		48.47	5.08
分析値		48.58	5.12

第3工程：還元

45mlの96°エタノールおよび10mlの水中の1.3g塩化アンモニウムおよび34gの微粉末亜鉛の還流加熱したサスペンションに、還流を加熱せずに維持するように上記第2工程で得た8.9gのニトロ化合物を少しずつ添加する。反応は発熱性である。無色反応媒体は沸騰中に濾過する。氷浴で冷却後、濾液は17ml

%	C	H
---	---	---

ゼン、

- 2, 6-ジメチルチオ-4-アミノニトロベンゼン、
- 2-エチルチオ-4-N-(β-ヒドロキシエチルアミノ)ニトロベンゼン、
- 2-(β-ヒドロキシエチルチオ)-4-アセチルアミノニトロベンゼン、
- 2-(β-ヒドロキシエチルチオ)-4-アミノニトロベンゼン。

これらの化合物は毛髪を直接染色する染料として使用することもできる。

【0063】次例は本発明を説明するためのものである。

製造例

例 1

2-エチルチオ-パラ-フェニレンジアミンジヒドロクロリドの合成

第1工程：2-エチルチオ-4-アセチルアミノニトロベンゼンの製造

25.2g(0.3モル)のナトリウムチオエトキシドの220mlジメトキシエタンのサスペンションに、室温で攪拌しながら30分間に46.2g(0.216モル)の2-クロロ-4-アセチルアミノニトロベンゼンを少しずつ添加する。反応は発熱性である。温度は30~35℃に維持する。添加が完了する場合、攪拌は1時間継続し、次に反応媒体(黄色サスペンション)を2リットルの氷水に注加する。結晶沈殿は液を除き、中性になるまで数回水に再スラリー化し、次いで五酸化磷で真空乾燥する。148℃で溶融する48.0g(0.2モル)の黄色結晶を得る(沸騰酢酸エチルから再結晶)。

$C_{10}H_{12}N_2O_3$ S計算値に対しその元素分析：

	N	O	S
計算値	11.66	19.98	13.34
分析値	11.64	20.02	13.16

1の氷水に注加し、20% NH_3 を含有するアンモニア水で中和する。結晶沈殿は除液し、水で洗浄し、96°エタノールから再結晶する。97℃で溶融する17.5gの黄色結晶を得る。 $C_8H_{10}N_2O_2$ S計算値に対するその元素分析：

	N	O	S
計算値	14.13	16.14	16.17
分析値	14.26	16.31	15.99

の約6N塩酸酸性無水エタノールで酸性化する。結晶沈殿は除液し、エチルエーテルで洗浄し、40℃で水酸化カリウムで真空乾燥する。9.7gの2-エチルチオ-パラ-フェニレンジアミンジヒドロクロリド白色結晶を得る。190~193℃で分解しながら溶融し、 $C_8H_{12}N_2S \cdot 2HCl$ の計算値に対するその元素分析：

N	S	Cl
---	---	----

25		
計算値	39.84	5.85
測定値	39.47	5.89

【0064】例 2

2-エチルチオ-1-N-(β-ヒドロキシエチル)-
パラフェニレンジアミンジヒドロクロリドの合成

第1工程：2-エチルチオ-4-アセチルアミノアニリンの製造

例1、第3工程に記載の試験手順に従って、例1、第1工程で得た2-エチルチオ-4-アセチルアミノニトロ

	%	C	H
計算値		55.92	6.80
分析値		55.98	6.74

第2工程：2-エチルチオ-4-アセチルアミノ-1-(β-クロロカルブエトキシ)アミノベンゼンの製造

18.9g (0.09モル)の上記工程で得た化合物および9.1gの炭酸カルシウムの沸騰水浴で加熱した95mlジオキサンのサスペンションに9.9ml (0.095モル)のβ-クロロエチルクロロホルメートを滴

	%	C	H
計算値		49.29	5.41
分析値		49.27	5.43

第3工程：アルカリ加水分解は上記工程で得た24.0g (0.075モル)の化合物、70mlの96°アルコール、35mlの水および70mlの10N苛性ソーダの混合物により沸騰水浴上で4時間加熱して行なう。反応混合物(サスペンション中の油)は氷浴で冷却し、1容の水で希釈し、酢酸で中和し、減圧下で部分蒸発してエタノールを除去する。酢酸エチルで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発乾燥して油を得、これはシリカゲルでクロマトグラフィにより精製する(酢酸

	%	C	H
計算値		42.11	6.36
分析値		42.08	6.38

【0065】例 3

3-エチルチオ-1-N-(β-ヒドロキシエチル)-
パラフェニレンジアミンジヒドロクロリドの合成

第1工程：2-エチルチオ-4-N-(β-クロロカルブエトキシ)アミノニトロベンゼンの製造

本化合物は例2、第2工程に記載の試験手順に従って製

	%	C	H
計算値		43.35	4.30
分析値		43.48	4.46

第2工程：2-エチルチオ-4-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノニトロベンゼンの製造

上記工程で得た化合物(11.7g、0.0384モル)のアルカリ加水分解は例2、第3工程に記載の試験手順に従って1/4時間行なう。反応媒体は300gの

	%	C	H
計算値		49.57	5.82
分析値		49.42	5.81

26		
11.61	13.29	29.40
11.44	12.99	29.06

ベンゼン22.8g (0.094モル)を還元する。反応媒体は沸騰中に濾過する。濾液は2容の水で希釈し、減圧下に部分蒸発してエタノールをストリッピング除去し、酢酸エチルで抽出する。酢酸エチル相は硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発乾燥する。油状化合物(19.0g)を得、 $C_{10}H_{14}N_2OS \cdot 1/4 H_2O$ の計算値に対しその元素分析：

	N	O	S
13.04	9.31	14.93	
13.00	9.41	14.88	

下する。加熱は1時間維持し、次にサスペンションは450gの氷水に注加する。3%塩酸で酸性化後、結晶沈澱は除液し、水に再スラリー化し、5酸化燐で真空乾燥する。123℃で溶融する25.0gの白色結晶を得る(還流酢酸エチルから再結晶)。 $C_{13}H_{17}N_2O_3SCl$ の計算値に対しその元素分析：

	N	O	S	Cl
8.84	15.15	10.12	11.19	
8.61	15.29	9.98	11.47	

エチルとヘプタンの勾配)。精製油状化合物は無水エタノールに溶解する。18mlの約6N塩酸酸性無水エタノールを添加後、2-エチルチオ-1-N-(β-ヒドロキシエチル)-パラフェニレンジアミンジヒドロクロリドの結晶沈澱を除液し、30℃で水酸化カリウムで乾燥する。9.2gの白色結晶を得る。222~223℃で分解しながら溶融する。 $C_{10}H_{16}N_2OS \cdot 2HCl$ の計算値に対しその元素分析：

	N	O	S	Cl
9.82	5.61	11.24	24.86	
9.85	5.64	11.49	24.63	

造する。8.4g (0.0423モル)の2-エチルチオ-4-アミノニトロベンゼン(例1、第2工程)から出発して152℃で溶融する12.8gの黄色結晶を得る(酢酸エチルから再結晶)。 $C_{11}H_{13}N_2O_4SCl$ の計算値に対しその元素分析：

	N	O	S	Cl
9.19	21.00	10.52	11.63	
9.01	20.87	10.54	11.58	

氷水に注加する。結晶沈澱は除液し、水に再スラリー化し、96°エタノールから再結晶する。137℃で溶融する8.2gの淡黄色結晶を得る。 $C_{10}H_{14}N_2O_3S$ の計算値に対しその元素分析：

	N	O	S
11.56	19.81	13.23	
11.22	19.88	13.65	

27

第3工程：上記工程で得た化合物（7.8g、0.034モル）の還元は例1、第3工程に記載の試験手順に従って行なう。5.8gのジヒドロクロリドの白色結晶を

	%	C	H
計算値		42.11	6.36
分析値		41.98	6.39

【0066】例 4

2-メチルチオ-パラ-フェニレンジアミンジヒドロクロリドの合成

本化合物は4.0g（0.0217モル）の2-メチルチオ-4-アミノニトロベンゼンの還元により例1、第

	%	C	H
計算値		37.01	5.32
分析値		36.97	5.31

【0067】例 5

2-アセチルアミノエチルチオ-パラ-フェニレンジアミンジヒドロクロリドの合成

第1工程：2-アセチルアミノエチルチオ-4-アセチルアミノニトロベンゼンの製造

8.3gの水酸化カリウム粉末を29.8g（0.25モル）のN-（2-チオエチル）アセトアミドの40℃に加熱した160mlのジメトキシエタン溶液に溶解する。30℃に冷却後、21.4g（0.1モル）の2-

	%	C	H
計算値		48.48	5.09
分析値		48.56	5.18

第2工程：2-アセチルアミノエチルチオ-4-アセチルアミノアニリンの製造還元は上記工程で得た28.0g（0.094モル）の化合物から出発して例2、第1工程に記載の試験手順に従って行なう。118℃で溶融

	%	C	H
計算値		53.91	6.41
分析値		53.48	6.47

第3工程：上記第2工程で得た化合物（16.0g、0.06モル）は240mlのN塩酸水溶液中で6時間攪拌する。溶液は氷浴で冷却し、水酸化ナトリウムで中和し、酢酸エチルで抽出する。酢酸エチル相は硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、減圧下で蒸発乾燥する。得た油は100mlの無水エタノールに溶解する。この溶液

	%	C	H
計算値		39.67	5.83
分析値		40.05	5.99

【0068】例 6

2-メチルチオ-5-クロロ-パラ-フェニレンジアミンジヒドロクロリドの合成

第1工程：2-メチルチオ-4-アミノ-5-クロロニトロベンゼンの製造

18.9g（0.27モル）のナトリウムチオメトキシドの200mlのジメトキシエタンサスペンションに室温で攪拌しながら41.4g（0.2モル）の2,5-

28

得る。181～183℃で分解しながら溶融する。 $C_{10}H_{16}N_2OS \cdot 2HCl$ の計算値に対しその元素分析：

	N	O	S	Cl
計算値	9.82	5.61	11.24	24.86
分析値	9.77	5.50	11.26	24.80

3工程に記載の試験手順に従って製造する。予定ジヒドロクロリドの4.7gの白色の結晶を得る。210～211℃で分解しながら溶融する。 $C_7H_{10}N_2S \cdot 2HCl$ の計算値に対しその元素分析：

	N	S	Cl
計算値	12.33	14.12	31.21
分析値	12.35	14.12	31.29

クロロ-4-アセチルアミノニトロベンゼンを温度を30～35℃に保持しながら少しずつ添加し、次に70℃で30分加熱する。黄色サスペンションを500mlの水に注加する。結晶沈殿は除液し、水に再スラリー化し、40℃で五酸化燐で乾燥する。195℃で溶融する28.5gの黄色結晶を得る（96°エタノールから再結晶）。 $C_{12}H_{15}N_3O_4S$ の計算値に対しその元素分析：

	N	O	S
計算値	14.13	21.52	10.78
分析値	14.06	21.65	10.74

する白色結晶（17.3g）を得る（アセトニトリルから再結晶）。 $C_{12}H_{17}N_3O_2S$ の計算値に対しその元素分析：

	N	O	S
計算値	15.72	11.97	11.99
分析値	15.60	12.56	11.85

は30mlの約6N塩酸酸性無水エタノールで酸性化する。予定ジヒドロクロリドの結晶沈殿は除液し、酢酸エチルで洗浄し、水酸化カリウムで真空乾燥する。6.2gの白色結晶を得る。198～200℃で分解しながら溶融する。 $C_{10}H_{15}N_3OS \cdot 2HCl + 1/4 H_2O$ の計算値に対しその元素分析：

	N	O	S	Cl
計算値	13.88	6.61	10.59	23.42
分析値	13.40	7.01	9.62	23.48

ジクロロ-4-アミノニトロベンゼンを少しずつ添加し、温度は50～55℃に上昇し、添加完了後1/2時間この温度に維持する。反応媒体は2リットルの氷水に注加する。結晶沈殿は除液し、水に再スラリー化し、五酸化燐で40℃で真空乾燥する。400mlの還流酢酸エチルから再結晶後、17.4℃で溶融する29.3gの黄色結晶を得る。 $C_7H_7N_2O_2SCl$ の計算値に対しその元素分析：

29				30			
	%	C	H	N	O	S	Cl
計算値		38.45	3.23	12.81	14.63	14.66	16.21
分析値		38.52	3.17	12.71	14.92	14.43	16.15
第2工程：還元は例1、第3工程に記載の試験手順に従って行なう。上記工程で製造した10.9g(0.05モル)のニトロ化合物から出発して、12.4gの予定				生成物のジヒドロクロリドを得る。245~250℃で分解しながら溶融する。 $C_7H_9N_2SCl \cdot 2HCl$ の計算値に対しその元素分析：			
	%	C	H	N	S	Cl	
計算値		32.14	4.24	10.71	12.26	40.66	
分析値		32.24	4.29	10.81	12.19	40.68	
【0069】例 7				(0.05モル)の2-メチルチオ-4-アミノ-5-メチルニトロベンゼンを還元して196~200℃で分解しながら溶融する11.2gの白色結晶を得る。 $C_8H_{12}N_2S \cdot 2HCl$ の計算値に対しその元素分析：			
2-メチルチオ-5-メチル-パラフェニレンジアミンジヒドロクロリドの合成							
例1、第3工程に記載の試験手順に従って、9.9g							
	%	C	H	N	S	Cl	
計算値		39.84	5.85	11.61	13.29	29.40	
分析値		39.81	5.87	11.70	13.11	29.12	
【0070】例 8				造する。26.9g(0.13モル)の2,6-ジクロロ-4-アミノニトロベンゼンおよび0.35モルのナトリウムチオメトキシドから出発して、198℃で溶融する29.3gの黄色結晶を得る。 $C_8H_{10}N_2O_2S_2$ の計算値に対しその元素分析：			
2,6-ジメチルチオ-パラフェニレンジアミンジヒドロクロリドの合成							
第1工程：2,6-ジメチルチオ-4-アミノニトロベンゼンの製造							
本化合物は例6、第1工程に記載の試験手順に従って製							
	%	C	H	N	O	S	
計算値		41.72	4.38	12.16	13.89	27.84	
分析値		41.90	4.39	12.02	13.91	28.03	
第2工程：還元は例1、第3工程に記載の試験手順に従って行なう。上記工程で製造した10.1g(0.044モル)のニトロ化合物から出発して、11.2gの予				定ジヒドロクロリドを得る。得た白色結晶は216~220℃で分解しながら溶融する。 $C_8H_{12}N_2S_2 \cdot 2HCl$ の計算値に対しその元素分析：			
	%	C	H	N	S	Cl	
計算値		35.17	5.16	10.25	23.47	25.95	
分析値		35.06	5.24	10.13	23.25	25.90	
【0071】例 9				9g(0.2モル)の2-クロロ-4-アセチルアミノニトロベンゼンおよび23.4g(0.3モル)の2-メルカプトエタノールから出発して、予定化合物の淡黄色結晶(46.6g)を得る。融点は174℃である(96°エタノールから再結晶)。 $C_{10}H_{12}N_2O_4S \cdot 1/2 C_2H_5OH$ の計算値に対しその元素分析：			
2-(β-ヒドロキシエチルチオ)-パラフェニレンジアミンジヒドロクロリドの合成							
第1工程：2-(β-ヒドロキシエチルチオ-4-アセチルアミノニトロベンゼンの製造							
本化合物は例1、第1工程に記載の試験手順に従って製造するが、修正が2つある：トラップは炭酸カリウムであり、反応は還流ジメトキシエタン中で行なう。42.							
	%	C	H	N	O	S	
計算値		47.30	5.41	10.03	25.78	11.48	
分析値		46.91	5.16	10.28	25.97	11.51	
第2工程：2-(β-ヒドロキシエチルチオ)-4-アミノニトロベンゼンの製造				8モル)のアセチル化誘導体から出発して、146℃で溶融する黄色結晶(16.1g)を酢酸エチルから再結晶後得る。 $C_8H_{10}N_2O_3S$ の計算値に対しその元素分析：			
	%	C	H	N	O	S	
計算値		44.85	4.70	13.08	22.40	14.97	
分析値		44.91	4.78	13.12	22.55	14.82	
第3工程：還元は例1、第3工程に記載の試験手順に従				って行なう。上記工程で得た9.8g(0.0457モ			

31
 ル) のニトロ化合物から出発して、9.6 g の予定ジヒドロクロリドを得る。得た白色結晶は193~195℃

32
 で分解しながら溶融する。 $C_8H_{12}N_2OS \cdot 2HCl + 1/4 H_2O$ の計算値に対しその元素分析：

	% C	H	N	O	S	Cl
計算値	36.72	5.59	10.70	7.64	12.25	27.10
分析値	36.77	5.54	10.59	7.86	11.99	27.33

【0072】染色例

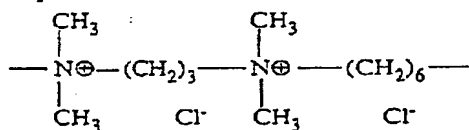
例 1

次の染色組成物を製造する：

- $C_{16} \sim C_{18}$ セチルステアリルアルコール (50/50)、商品名 CIRE DE LANETTE O としてヘンケル社が販売 18 g
- 2-オクチルドデカノール 3 g
- オキシエチレン化 $C_{16} \sim C_{18}$ セチル/ステアリルアルコール (35/65)、15モルのエチレンオキド含有、商品名 MERGITAL CS 15 としてシノバヘンケル社が販売 3 g
- アンモニウムラウリルサルフェート、30%のAM含有 12 g

一式：

【化19】



- の反復単位から形成されるポリマー水溶液、60%のAM含有 3 g
- アンモニウムチオラクテート、50%チオ乳酸当量含有 0.8 g
- アンモニア水、20%の NH_3 含有 12 g
- 2-メチルチオ-パラフェニレンジアミン・2HCl 0.3 g
- パラフェニレンジアミン 0.4 g
- レゾルシノール 0.6 g
- メターアミノフェノール 0.1 g
- オルソーアミノフェノール 0.05 g
- パラアミノフェノール 0.09 g
- 6-ヒドロキシベンゾモルホリン 0.017 g
- 2,4-ジアミノフェノキシエタノール・2HCl 0.04 g
- 脱ミネラル水 100 g までの十分量

本組成物は20容過酸化水素(そのpHは3である)の1.5倍重量で使用時に稀釈する。こうして製造した混合物は9.8のpHを有し、90%白髪天然毛髪に30分適用する。次に毛髪はリンスし、シャンプーで洗浄

し、次に再びリンスし、乾燥する。毛髪は光沢のない、僅かに黄金色の淡茶色に染色する。

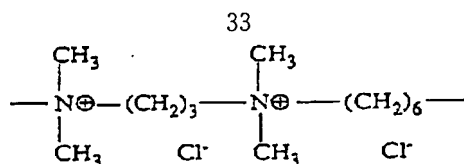
【0073】例2~19

次の染料組成物を製造する：

- オクチルドデカノール、商品名 EUTANOL D としてヘンケル社が販売 8 g
- オレイン酸 20 g
- モノエタノールアミンラウリルエーテルサルフェート、商品名 SIPON LM35 としてヘンケル社が販売 3 g
- エチルアルコール 10 g
- ベンジルアルコール 10 g
- セチル/ステアリルアルコール、33モルのエチレンオキド含有、商品名 SIMULSOL GS としてセピンク社が販売 2.4 g
- エチレンジアミンテトラ酢酸 0.2 g

一式：

【化20】



の反復単位から形成されるポリマー水溶液、

60%のAM含有

3.7 g

－モノエタノールアミン

7.5 g

－リノール酸ジエタノールアミド、商品名COMPERLAN

Fとしてヘンケル社が販売

8 g

－アンモニア水、20%NH₃含有

10.2 g

－メタ重亜硫酸ナトリウム水溶液、35%濃度

1.3 g

－ハイドロキノン

0.15 g

－1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン

0.2 g

－染料

X g

－脱ミネラル水

100 gまでの十分量

【0074】適用様式

得た染色組成物は20容過酸化水素（そのpHは3である）と重量／重量で混合する。こうして製造した混合物

はリンスし、シャンプーで洗浄し、次に再びリンスし、乾燥する。毛髪は下表に特徴を示した色合いに染色する：

は90%白髪の灰色毛髪（パーマネントウェーブをかけた、またはかけていない）に30分適用する。次に毛髪

【表1】

染料例 g	2	3	4
2-メチルチオ-p-フェニレンジアミン・2HCl	0.454	0.454	0.454
2-メチル-5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノフェノール	0.334		
2,4-ジアミノフェノキシエタノールジヒドロクロリド		0.482	
6-ヒドロキシインドール			0.266
毛髪に適用した混合物のpH	9.8	9.9	9.8
得た色合い			
*90%白髪の天然灰色毛髪に対し	ふじ色		非常に淡い銅色－黄金色
*90%白髪のパーマネントウェーブをかけた灰色毛髪に対し		青色	

【表2】

染料	g	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13
3-エチルチオ-1-N-(β -ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミンジヒドロクロリド	0.570	0.570	0.570							
2-エチルチオ-1-N-(β -ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミンジヒドロクロリド				0.570	0.570					
2-アセチルアミノエチルチオ-p-フェニレンジアミンジヒドロクロリド						0.596	0.596	0.596	0.596	
2-メチル-5-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノフェノール	0.334			0.334		0.334				
2,4-ジアミノフェノキシエタノールジヒドロクロリド		0.482			0.482		0.482			
2-(β -アセチルアミノエチルチオ)-5-アミノフェノール			0.453							0.453
レゾルシノール								0.220		
毛髪に適用した混合物のpH	9.8	9.8	9.7	9.8	9.7	9.9	9.8	9.8	9.6	
90%の白髪天然灰色毛髪に対し得た色	濃紫色 淡灰 ブロン ド色	緑-青 色	緑色	真珠光 色 薄いブ ロンド	灰-青 色 淡いブ ロンド	真珠光 色 灰-青 色 僅かにブ ロンド	青-青 色	光沢のな い僅かに 黄金色、 薄いブ ロンド	光沢のな い緑 色	

【表3】

染料	g	例14	例15	例16	例17	例18	例19
2-エチルチオ-p-フェニレンジアミンジヒドロクロリド	0.482	0.482					
2,6-ジメチルチオ-p-フェニレンジアミンジヒドロクロリド			0.546				
2-メチルチオ-5-メチル-p-フェニレンジアミンジヒドロクロリド				0.482	0.482		
2-メチルチオ-5-クロロ-p-フェニレンジアミンジヒドロクロリド							0.523
2-メチル-5-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノフェノール	0.334		0.334	0.334			0.334
2,4-ジアミノフェノキシエタノールジヒドロクロリド		0.482			0.482		
毛髪に適用した混合物のpH	9.7	9.7	9.8	9.9	9.6	9.7	
90%白髪天然灰色毛髪に対し得た色	真珠光 色 淡ブロン ド色	光沢のない 灰-青色 淡ブロン ド色	淡ベージュ ブロン ド色	真珠光 色 淡ブロン ド色	光沢のない 淡ブロン ド色	淡ベージュ ブロン ド色	

【0075】例20~38

次の染料組成物を製造する：

- ポリグリセロール化オレイルアルコール、2モルの
グリセロール含有 4 g
- ポリグリセロール化オレイルアルコール、4モルの
グリセロール含有 (78%AM) 5.69 g AM
- オレイン酸 3 g
- オレイルアミン、2モルのエチレンオキシド含有、
商品名、ETHOMEEN 012としてアクゾ社が
販売 7 g
- ジエチレンアミノプロピルラウリルアミノサクシネート
ナトリウム塩、55%のAM含有 3 g AM
- オレイルアルコール 5 g

37
 -オレイン酸ジエタノールアミド
 -プロピレングリコール
 -エチルアルコール
 -ジプロピレングリコール
 -プロピレングリコールモノメチルエーテル
 -ピロ亜硫酸ナトリウム水溶液、35%AM含有
 -酢酸アンモニウム
 -抗酸化剤、金属封鎖剤
 -香料、保存料
 -モノエタノールアミン
 -染料
 -脱ミネラル水

38
 12 g
 3.5 g
 7 g
 0.5 g
 9 g
 1.3 g
 0.8 g
 十分量
 十分量

pH = 9.8

X g

100 gまでの十分量

次に毛髪はリンスし、シャンプーで洗浄し、再びリンスし、次いで乾燥する。得た色合いの特徴は下表の通りである。

【表4】

適用様式

得た組成物は混合し、重量/重量で20容過酸化水素と混合する。過酸化水素のpHは100gの過酸化水素につき2.5gのオルソリン酸で1~1.5に調整する。混合物は90%白髪の天然灰色毛髪に30分適用する。

染料	g	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例28
2-メチルチオ-パラ-フェニレンジアミンジヒドロクロリド	0.681	0.681	0.681							
3-エチルチオ-1-N-(β-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミンジヒドロクロリド				0.856	0.856	0.856				
2-エチルチオ-1-N-(β-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミンジヒドロクロリド								0.856	0.856	0.856
2-メチル-5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノフェノール	0.501			0.501				0.501		
2,4-ジアミノフェノキシエタノールジヒドロクロリド		0.723				0.723			0.723	
2-(β-アセチルアミノエチルチオ)-5-アミノフェノール			0.679				0.679			0.679
毛髪に適用した混合物のpH	6.7	6.7	6.6	6.7	6.6	6.8	6.8	6.7	6.7	
得た色合い	ふじ色	青色	紫色	僅かに真珠光色、非常に薄い灰青色	光沢のない青色	光沢のない、非常に薄い灰色ブロンド	僅かに真珠光色、非常に薄いブロンド	灰青色、薄いブロンド	真珠光色、非常に薄い灰色ブロンド	

【表5】

染 料 g	例 2 9	例 3 0	例 3 1	例 3 2	例 3 3	例 3 4
2-アセチルアミノエチルチオ-パラ-フェニレンジアミン ジヒドロクロリド	0.895	0.895	0.895			
2-エチルチオ-パラ-フェニレンジアミン ジヒドロクロリド				0.724	0.724	0.724
2-メチル-5-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノフェノール	0.501			0.501		
2, 4-ジアミノフェノキシエタノール ジヒドロクロリド		0.723			0.723	
2-(β -アセチルアミノエチルチオ)-5-アミノフェノール						0.679
毛髪に適用した混合物のpH	6.7	6.7	6.6	6.7	6.6	6.8
得た色合い	僅かに真珠光色 非常に淡い ブロンド	灰青色 淡いブロ ンド	真珠光灰色 淡いブロ ンド	真珠光灰色 淡いブロ ンド	灰青色	僅かに紫灰 色 ブロンド

【表6】

染 料 g	例 3 5	例 3 6	例 3 7	例 3 8
2, 6-ジメチルチオ-パラ-フェニレンジアミン ジヒドロクロリド	0.820			
2-メチルチオ-5-メチル-パラ-フェニレンジアミン ジヒドロクロリド		0.724	0.724	0.724
2-メチル-5-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノフェノール		0.501		
2, 4-ジアミノフェノキシエタノール ジヒドロクロリド	0.723		0.723	
2-(β -アセチルアミノエチルチオ)-5-アミノフェノール				0.679
毛髪に適用した混合物のpH	6.7	6.8	6.6	6.7
得た色合い	光沢のない暗色 ブロンド	真珠光色 灰色 淡色ブロ ンド	灰青色 暗色ブロ ンド	灰色ブロ ンド